

VAPER GROWTH COMPOUND SEMICONDUCTOR

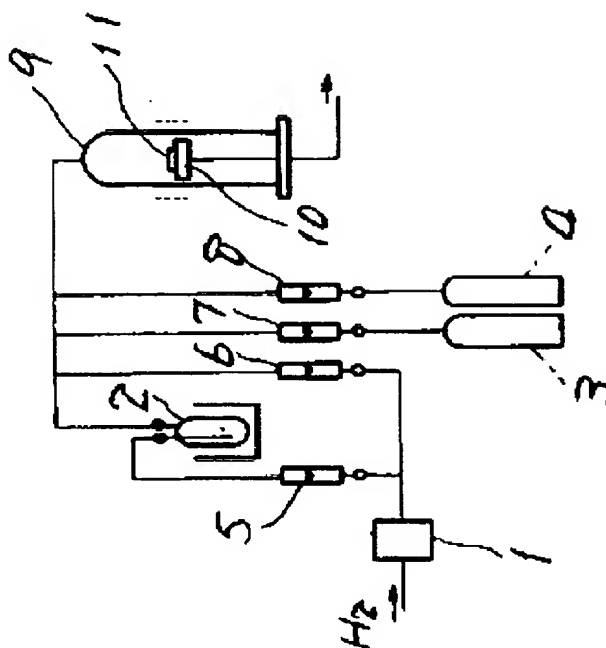
W1114-02

Patent number: JP57092526
Publication date: 1982-06-09
Inventor: NAKANISHI TAKATOSHI; others: 02
Applicant: TOSHIBA CORP
Classification:
- international: C01G28/00; H01L21/205
- european:
Application number: JP19800166692 19801128
Priority number(s):

Abstract of JP57092526

PURPOSE: To make a P type compound semiconductor blended with an element of II group grow in gaseous phase in good reproducibility, by regulating a composition ratio of an organic compound or a hydride of a V group element to an organic compound of a III group element to \leq a composition ratio of p-n inversion and \geq a specific value.

CONSTITUTION: A H₂ gas for diluting a raw material gas is introduced to the purifier 1, partially fed to the stainless steel bubbler 2 filled with trimethyl gallium (TMG), etc. a constant amount of TMG vapor is contained in the gas, and the gas is sent to the reaction container 9. An AsH₃ gas diluted with H₂ gas is fed directly from the high-pressure container 3. Similarly, an impurity source, e.g., diethylzinc, for forming a layer of a P type vapor growth, diluted with H₂ gas, is directly fed from the high-pressure container 4. The flow rates of these gases are controlled in a ratio of AsH₃/TMG is \leq a composition ratio of p-n inversion and \geq 1/3 this composition ratio by the flowmeters 5, 6, 7, and 8, and the gases are introduced into container 9. These gases are decomposed near the heating base 10, and are deposited as a P type GaAs layer blended with zinc on the half insulating SAs base plate 11 on the base 10.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—92526

⑤ Int. Cl.³
C 01 G 28/00
H 01 L 21/205

識別記号

庁内整理番号
7202—4G
7739—5F

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 化合物半導体の気相成長方法

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社小向工場内

① 特 願 昭55—166692

⑦ 発 明 者 田中篤司

② 出 願 昭55(1980)11月28日

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社小向工場内

⑦ 発 明 者 中西隆敏

⑧ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社小向工場内

川崎市幸区堀川町72番地

⑦ 発 明 者 宇田川隆

⑨ 代 理 人 弁理士 井上一男

明 細 書

1. 発明の名称

化合物半導体の気相成長方法

2. 特許請求の範囲

Ⅱ族元素の有機化合物と、Ⅴ族元素の有機化合物もしくは水素化物との熱分解によるⅡ—Ⅴ族化合物半導体の気相成長方法によつてⅡ族元素を添加したp型気相成長層を得るに際し、前記Ⅴ族元素の有機化合物もしくは水素化物と、Ⅱ族元素の有機化合物との組成比を、 $p - n$ 反転組成比以下でかつこの組成比の $1/3$ 以上であるように選択して気相成長装置反応容器に導入する事を特徴とする化合物半導体の気相成長方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、p型不純物を添加したp型のⅡ—Ⅴ族化合物半導体気相成長層を再現性良好に得させる化合物半導体の気相成長方法に関する。

$p - n$ 接合を有するⅡ—Ⅴ族化合物半導体素子、例えば砒化ガリウム $GaAs$ 、赤外発光ダイオードLED、半導体レーザ等のp型層形成にはp型不純物を添

加した液相エピタキシャル成長法もしくは、液相エピタキシャル成長法へのⅡ族不純物の拡散などの方法が行われてきた。しかし液相成長法では、成長層の厚さの制御を精密に行う事がかなり困難である上に成長層表面に液相成長法に特有の波状の紋様が形成され易く、表面の平滑性が得にくいという欠点がある。又拡散によりp型層を形成する場合には、拡散深さ方向に正孔濃度分布が生じ、一様なp層が形成できないという拡散法に特有な原理的な欠点のほかに、一般に拡散が封管法で行われる為多量のp型不純物が拡散され、通常高濃度p層(p^+ 層)しか形成できないという欠点がある。

このような点に鑑み、最近では $GaAs$ p型層を形成する新しい方法として、有機ガリウムの一種であるトリメチルガリウムTMOと砒素の水素化物であるアルシン AsH_3 ガスとの熱分解を利用した気相成長方法が開発されつつある。この方法では、成長が物質輸送律速であり、成長速度がガリウムの供給量によつて決定される為、一定条件下で成

長層の厚さが成長時間に正比例するので、厚さを精密に制御できる。更に表面状態を一般の気相成長層表面と同様容易に平滑な鏡面にすることができる。

熱分解法により p 型層を形成する方法として、添加用不純物源を用いず、アンドープの状態では AsH_3/TMG 組成比を制御する方法或はジメチルカドミウム DMCd、ジメチルジnk DMZ、ジエチルジnk DEZ などの添加用不純物源を用いて p 型不純物であるカドミウム Cd、亜鉛 Zn 等を添加する方法が知られている。

アンドープの場合、成長層の電子濃度、正孔濃度は AsH_3/TMG 組成比 ($[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$) に応じて変化する。すなわち、p 型と n 型が反転する或る $[\text{AsH}_3]/[\text{TMG}]$ を p-n 反転組成比とすると、この p-n 反転組成比を境にこれより小さい組成比では p 型層が、大きい組成比では n 型層が形成される。p-n 反転組成比の値は、使用する TMG 原料、成長温度等により変化する。p-n 反転組成比以下で得られる p 型層の正孔濃度は一般に

つて成されたものである。この効果は広い正孔濃度範囲 $10^{18} \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ の p 型領域について認められ、制御性を良好にし又深さ方向の均一性を良好にしかつ表面状態を良好にした気相成長層を得させる。

以下トリメチルガリウム TMG とアールシン AsH_3 ガスとを使用し、又 p 型不純物源にはジエチルジnk DEZ を使用した熱分解法による砒化ガリウム GaAs の p 型気相成長層形成例についてこの発明を詳細に説明する。

第 1 図はこの実施例で使用した気相成長装置の模式図である。原料ガス希釈用 H_2 ガスは精製装置 (1) を通して希釈して使用し、その一部をトリメチルガリウム TMG を充填し 0℃ に保持したステンレス製バブラ (2) に導き一定量の TMG 蒸気を含ませたのち、反応容器 (9) に供給する。又、 AsH_3 ガスは、 H_2 ガスによつて 10% に希釈してある高圧容器 (3) から直接供給する。同様に p 型気相成長層形成のための不純物源 DEZ は、 H_2 ガスによつて 50 ppm に希釈して充填してある高圧容器 (4) から直接供給

$10^{18}/\text{cm}^3$ 程度と低く、これより高濃度の p 型層を得る事はむずかしい。

又 p 型不純物を添加する方法では添加効率が高すぎる為、 $10^{18} \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ 程度の正孔濃度を制御する事が困難になる欠点がある。

この発明はこのような欠点を除き改良された化合物半導体の気相成長法を提供するものである。即ち II 族元素の有機化合物と、V 族元素の有機化合物もしくは水素化合物との熱分解による II-V 族化合物半導体の気相成長方法によつて II 族元素を添加した p 型気相成長層を得るに際し、V 族元素の有機化合物もしくは水素化合物と、II 族元素の有機化合物との組成比を、p-n 反転組成比以下でかつこの組成比の 1/3 以上であるように選択して気相成長装置反応容器に導入させるにある。

このようなこの発明は、V 族元素の例えば水素化合物 AsH_3 と、II 族元素の有機化合物例えば TMG との組成比をこの選択条件によつて導入し II 族不純物を添加するとき、他の条件をとるときに比較して p 型層の正孔濃度の制御性を向上することを知

する。以上のガスを流量計 (5)、(6)、(7)、(8) でそれぞれ所定の流量に制御し、反応容器 (9) に導く。これらのガスは、高周波加熱によつて加熱された加熱台 (10) の近くで熱分解し、加熱台 (10) 上に載置してある半絶縁性 GaAs 基板 (11) 上に、亜鉛 Zn を添加された GaAs 層として堆積する。

この例で使用した半絶縁性 GaAs 基板 (11) は $10^{10}/\text{cm}^3$ 以上の比抵抗を有し、基板面方位は $\langle 110 \rangle$ 方向に 2° 傾けた (100) 面である。

気相成長条件は次の範囲で変化させてある。

成長温度：600～800℃

希釈用 H_2 ガス (キャリアガス)：3～30 l/min

TMG 濃度：0.005～0.23%。但し % は体積パーセント

AsH_3/TMG 組成比：2～50

DEZ 濃度： $5 \times 10^{-3} \sim 30 \text{ ppm}$

第 2 図に成長温度 660℃、キャリアガス流量 10 l/min 、二個の異なる AsH_3/TMG 組成比の条件のもとで得た DEZ 濃度と正孔濃度との関係を示す。曲線 A は、この発明の方法の実施例に係るも

ので、 $A \cdot H_3 / TMG$ 組成比が6でこの成長条件に於ける $p-n$ 反転組成比10より小さく $1/3$ より大の場合について得られたものである。比較のために $A \cdot H_3 / TMG$ 組成比が15の場合について曲線Bを示す。両曲線を比較すると、この発明によらない場合、即ち $p-n$ 反転組成比より $A \cdot H_3 / TMG$ 組成比が大きい曲線Bで示される場合には、(イ) 添加効率すなわち、一定濃度のDEZにより成長層に導入される正孔濃度が約1桁大きく、(ロ) 測定、正孔濃度とDEZ濃度との相関が悪い、即ち制御性が悪いという結果をもたらす。特に正孔濃度が $10^{11} / \text{cm}^3$ 以下の低濃度では、制御性が悪く、添加したにも拘らず n 型成長層が得られる場合さえある。これに反して、この発明の方法に係り $p-n$ 反転組成比より $A \cdot H_3 / TMG$ 組成比が小さい場合、即ち曲線Aで示される場合には、曲線Bで示される組成比15の場合に比較してDEZ濃度と正孔濃度との相関が良い、即ち正孔濃度の制御性が優れている。更に $10^{11} \sim 10^{18} / \text{cm}^3$ の正孔濃度範囲に於いても正孔濃度がDEZ濃度にはほぼ比例している。従

つてこの発明のように $A \cdot H_3 / TMG$ 組成比が $p-n$ 反転組成比より小さい組成比に設定して添加を行うと、 $10^{11} \sim 10^{18} / \text{cm}^3$ の広い正孔濃度範囲に亘つて制御性よく添加できる。

前述の広い範囲に亘つて成長温度、キャリアガス流量、TMG濃度、 $A \cdot H_3 / TMG$ 組成比、DEZ濃度を変化させて気相成長を繰り返した結果、第2図に典型的に示したような添加挙動の相違が、 $p-n$ 反転組成比の上下で観測される事が確認された。又 $A \cdot H_3 / TMG$ 組成比が、 $p-n$ 反転組成比の $1/3$ を下まわると、成長表面状態が急激に悪化したり成長層のキャリア移動度が低下する等半導体素子に適用する場合好ましくない成長層となることを認めた。従つて制御性よく p 型不純物をドーピングする場合、その $A \cdot H_3 / TMG$ 組成比は $p-n$ 反転組成比以下でかつ、その $1/3$ 以上である事が望ましい。

第3図は、第2図中④で示される点での成長層の正孔濃度プロファイルを示す。図に示すように成長表面から $G \cdot A \cdot$ 基板方向即ち深さ方向に向つ

て正孔濃度は均一に分布している。

以上述べたようにこの発明によると $10^{11} / \text{cm}^3 \sim 10^{18} / \text{cm}^3$ の広い正孔濃度範囲に亘つて、制御性よく成長方向に均一な p 型成長層を得る事ができる。

尚前記実施例では、TMGと $A \cdot H_3$ の熱分解気相成長層への p 型不純物添加について述べたが、他の有機ガリウムと有機砒素との熱分解反応系および他の p 型不純物添加にも適用できる。更にこの発明は $G \cdot A \cdot$ を成分とする $III-V$ 族化合物半導体への p 型不純物添加にも適用できるほか、 $p-n$ 反転組成比が存在するような他の $III-V$ 族化合物半導体への p 型不純物の添加に適用可能である。

4. 図面の簡単な説明

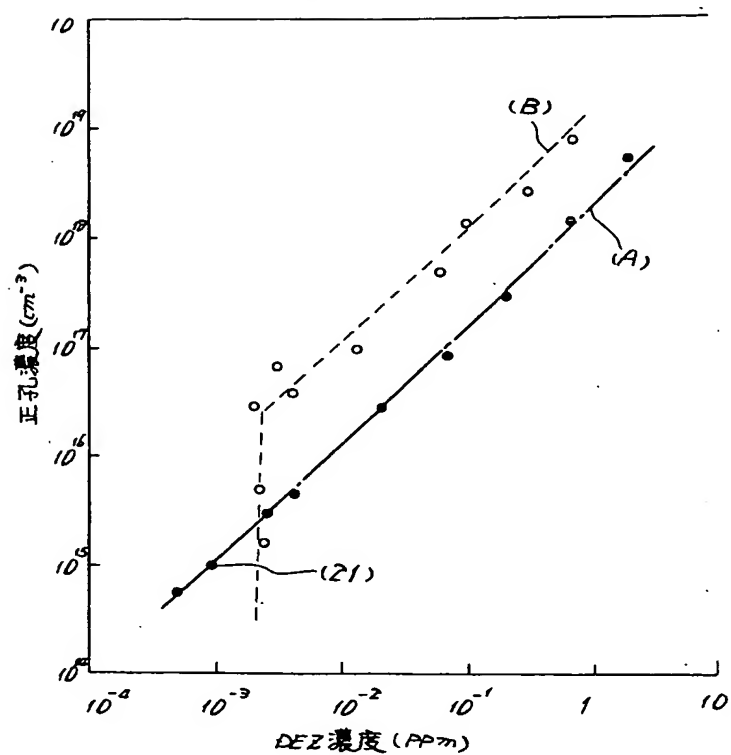
第1図は、この発明に使用した気相成長装置の一例について示す模式的配置図、第2図は、ジェチルジシク(DEZ)を添加した際の気相成長層正孔濃度とDEZ濃度との関係を示す曲線図で、Aは、この発明による場合、すなわち $A \cdot H_3 / TMG$ 組成比が $p-n$ 反転組成比より小さく $1/3$ より大の場合、Bは比較例方法に係り、 $A \cdot H_3 / TMG$ 組成比

が $p-n$ 反転組成比より大なる場合について示してある。第3図は、第2図中点④の成長層の正孔濃度プロファイル即ち、正孔濃度の成長方向分布を示したものである。

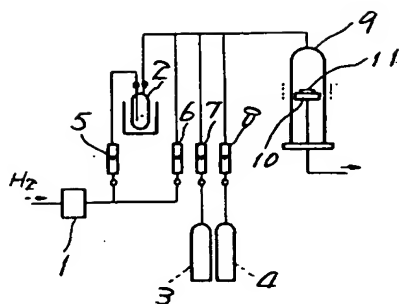
- | | |
|----------------------------|-----------------------------|
| (1) … 精製装置 | (5) ~ (8) … 流量計 |
| (2) … ステンレス製バブラ | (9) … 反応容器 |
| (3) … $A \cdot H_3$ ガス高圧容器 | (10) … 加熱台 |
| (4) … DEZ 高圧容器 | (11) … $G \cdot A \cdot$ 基板 |

代理人 弁理士 井 上 一 男

第 2 図



第 1 図



第 3 図

